

非水溶液の電気化学と環境問題*

伊豆津 公佑**

＜非水溶液の電気化学＞

約50年前に始まった非プロトン性極性溶媒と電気化学との密接な関係が、最近、一つの曲り角にあるように思われる。今回は、環境問題の観点から、このことを考えてみたい。

プロトン性溶媒である水の中では、反応や平衡に水からのプロトンが関与して、現象が複雑化することが多い。例えば有機化合物(R)の電解還元を水中で行うと、 $R + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons RH_2$ のようにプロトンが関与して、2電子1段の過程になる。一方、プロトン供与能の低い非プロトン性溶媒中では、上記の還元は $R + e^- \rightleftharpoons R^{\bullet}$ 、 $R^{\bullet} + e^- \rightleftharpoons R^{2-}$ のように各1電子2段の素過程に分かれ、第1段はアニオンラジカル(R^{\bullet})の生成である。第1段の過程を研究すると、化合物(R)の電子状態やラジカル(R^{\bullet})の反応性について貴重な知見を得ることができる。このことが見付かった1950年代には、また、非プロトン性極性溶媒が化学の基礎及び応用分野で広く利用されるようになり、“非水溶液化学”の重要性が高まった。ここで、電気化学測定が非水溶液中の溶媒和・イオン会合・錯形成・酸塩基反応・酸化還元反応などに対する“溶媒効果”を定量的に研究する手段として有用であることも、非水溶媒と電気化学との関係を強めた。

以後、非水系における電気化学測定は、原理・方法の進歩とともに適用範囲を広げ、化学の多くの分野の発展に貢献してきた。とくに近年、フェムト秒レーザー分光法などの研究対象である超高速(フェムト秒~ピコ秒)の溶媒の緩和過程が、電極や溶液中で起る電子移動反応や溶液中のイオン移動の“速さ”を決定する重要因子であることが証明され、溶媒効果の動的側面が解明された。従来はイオンや分

子の溶媒和エネルギーと関連付けて“静的”観点から論じることの多かった溶媒効果に“動的”要素が加わり、我々の理解は格段に深まった。

また非水溶媒と電気化学との結びつきは、近年、応用面でも大きく進んでいる。リチウム(一次)電池及びリチウムイオン(二次)電池、スーパーキャパシタ、導電性ポリマーの合成と応用、電解合成、活性金属の電解析出やめっき、などである。とくにリチウムイオン電池とスーパーキャパシタは、携帯機器やノートパソコン用のほか、自動車用の大形のものも開発されており、将来は太陽電池などクリーンな電源を用いて“蓄電”したリチウムイオン電池やスーパーキャパシタで走る自動車の普及が期待される。これは環境及びエネルギー問題への「非水溶液の電気化学」の“貢献”の例である。

＜人体・環境と溶媒＞

近年、有機塩素系溶媒による地下水・土壌の汚染など、有機溶媒の人や環境への悪影響がよく報道される。表1に溶媒の人体と環境への影響を簡単にまとめた。人体への影響には、蒸気の吸入や経皮・経口の摂取による溶媒自身の影響と、ニトリル類からのシアンガスのように熱分解などの生成物による影響とがある。また短期暴露による急性の症状から、長期または反復暴露で生じる慢性的な症状、ガンのように何年も経ってからの発症まで様々である。また環境へは、大気汚染、地下水や土壌の汚染、水圏の汚染などあり、最終的には人体にも影響する。

表2は電気化学用の主な溶媒とその毒性を示したもので、揮発性有機化合物をOで、有害大気汚染物質をTで、発ガン性またはその疑いのあるものをCで示した(いわゆる環境ホルモンの疑いのあるものはない模様)。電気化学用の溶媒にも人や環境に悪

* 第146回京都化学者クラブ例会(2002年8月3日)講演

** 信州大学名誉教授

影響を及ぼす危険のあるものがかなり含まれており、これらの使用は極力避け、無害な代替溶媒を使用する必要がある。またやむを得ず使用する場合でも、使用量を抑え、人体や環境に影響しないように取扱うべきである。

＜電気化学とグリーン溶媒＞

近年、合成化学の分野では、グリーンケミストリー（持続可能な社会を構築するために化学物質の設計・製造・利用・廃棄の各段階で有害物質を使用も排出もしない化学）において有害溶媒の使用の抑制を求めており、それに沿ったグリーン溶媒として、水、無害な溶媒、固定化溶媒、超臨界流体、イオン性液体などの利用が進む一方、無溶媒過程の開発も進んでいる。

電気化学の分野でも、次の3種のグリーン溶媒が注目されている。第1は固定化溶媒で、イオン伝導性高分子（電解質を含むポリオキシエチレン、ポリアクリロニトリルなど）を＜溶媒＋電解質＞系とするリチウム二次電池や電気二重層キャパシタが実用されている（液漏れが起きない利点がある）。第2は超臨界流体である。超臨界流体は、気体と液体の中間の性質をもち、物質の移動速度は気体に近く、また物質の溶解力は液体に近い。電気化学用溶媒としての超臨界流体の基礎研究はかなり多いが、応用例は超臨界CO₂中でのCO₂の電極還元による固定化、超臨界流体クロマトグラフィーの電気化学的検出器など、まだ少数である。第3はイオン性液体（常温

表1 溶媒の人体と環境への影響

人体への影響	環境への影響
人体への暴露の経路：蒸気の吸入、経皮・経口摂取； 分解生成ガスの吸入 短期暴露→眼、皮膚、気道の刺激；肺水腫；窒息；内臓・ 神経中枢の機能障害等 長期または反復暴露→皮膚炎；気道・内臓・生殖器・神経 中枢の障害；発ガン；遺伝子損傷等	大気汚染—揮発性有機溶媒、分解生成ガスによる →光化学オキシダント →オゾン層破壊[フロン] →有害大気汚染物質（生殖・発達・神経障害；発癌） 地下水・土壌汚染—有機塩素系溶媒等→人体への影響 水圏汚染→水生生物・野生生物・人への被害

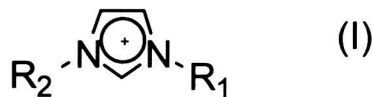
表2 電気化学で用いられる主な有機溶媒とその毒性

溶媒	毒性	溶媒	毒性	溶媒	毒性
Acetic acid	10,O	Dimethylformamide	10,O,T	MIBK	100,O,T
Acetone	750,O	1,4-Dioxane	25,O,T,C?	N-Methylformamide	10
Acetonitrile	40,O,T	Ethanol	1000,O	Monoglyme (DME)	-,O
Benzene	1,O,T,C	Ethylenediamine	10,O	Nitrobenzene	1,O,T,C?
γ-Butyrolactone	-	Formamide	20	Nitromethane	20,O
Butyronitrile	very toxic	Formic acid	5,O	Propionitrile	very toxic
1,2-Dichloroethane	10,O,T,C?	Hexane	300,O,T	Propylene carbonate	-
Dichloromethane	50,O,T,C?	HMPA	toxic,T,C?	Pyridine	5,O
Dimethyl sulfoxide	-,O	Methanol	200,O,T	Toluene	100,O,T

毒性：数字は許容濃度 TLV(ppm)；O：揮発性有機化合物(VOCs)；T：有害大気汚染物質(HAPs)；C：発ガン性；C?：発ガン性の疑い

で液体の熔融塩)で、将来性と環境面からとくに注目されるのは、第4級アンモニウム塩で、カチオンが1,3-ジアルキルイミダゾリウムイオン(I)など、アニオンがフッ素を含むフルオロアニオンの場合が多い。カチオンとアニオンの組合せを適当に選ぶと、不燃性・不揮発性・化学的に安定で、電気伝導性が大きく、無機・有機物質をよく溶かし、また酸塩基的には<非プロトン性溶媒+第4級アンモニウム塩>系に似て、電位領域の広い液体を得ることができる。“不揮発性”であるために環境に優しく、また疎水性のものは水で洗って再使用できる。この型のイオン性液体を利用するリチウム二次電池、スーパーキャパシタ、湿式太陽電池などの開発が急速に進んでいる。

このようなイオン性液体の動きと同時に、<非プロトン性溶媒+電解質>系についても、高性能で安全性の高い新しい系を開発する研究が行われており、今後の進展が非常に興味深い。



関連文献：(1) K. Izutsu, *Electrochemistry in Non-aqueous Solutions*, Wiley-VCH, 2002; (2) P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, 2002; (3) 大野弘幸監修, *イオン性液体—開発の最前線と未来*, CMC 出版, 2003.